

SUBSTRATE TREATING AGENT FOR PRECOATED METALLIC SHEET SUBSTRATE TREATED METALLIC SHEET COATED WITH THE SAME METALLIC SHEET EXCELLENT IN WORKING ADHESION OF COATING FILM USING THE SAME

Patent number: JP2001089868
 Publication date: 2001-04-03
 Inventor: FURUKAWA HIROYASU; UEDA KOHEI; TAKAHASHI AKIRA; NOMURA HIROSHI; KINOSHITA YASUHIRO; KONISHI TOMOYOSHI
 Applicant: NIPPON STEEL CORP; NIPPON PARKERIZING
 Classification:
 - international: **B05D7/14; B32B15/08; C23C22/48; B05D7/14; B32B15/08; C23C22/05**
 B05D7/14; B32B15/08
 - european:
 Application number: JP20000214930 20000714
 Priority number(s): JP20000214930 20000714; JP19990203582 19990716

Abstract of JP2001089868

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonchromic substrate treating agent excellent in the coating film, to provide a coated treated metallic sheet coated with the same and to provide excellent in the working adhesion of a coating film using the same. **SOLUTION:** (1) A treating agent for metallic sheet simultaneously containing tannine or tannic acid, a silane coupling agent and a substrate treated metallic sheet in which the substrate treating agent is applied at least on one surface and dried and (3) a precoated metallic sheet having an upper film layer on the metallic sheet. A preventive pigment may be contained as a lower layer film of the upper film layer. In the treating agent, 2 to 80 g/l of tannine or tannic acid, 2 to 80 g/l of a silane coupling agent and to 40 g/l of particulate

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89868

(P2001-89868A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト (参考) |
|---------------------------|------|---------------|------------|
| C 2 3 C 22/48 | | C 2 3 C 22/48 | |
| B 0 5 D 7/14 | | B 0 5 D 7/14 | J |
| B 3 2 B 15/08 | | B 3 2 B 15/08 | G |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-214930 (P2000-214930)
(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)
(31) 優先権主張番号 特願平11-203582
(32) 優先日 平成11年7月16日 (1999.7.16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(71) 出願人 000229597
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(72) 発明者 古川 博康
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プレコート金属板用下地処理剤、それを塗布した塗装下地処理金属板、及びそれを使用した塗膜の加工密着性に優れるプレコート金属板

(57) 【要約】

【課題】 非クロム系でありかつ塗膜の加工密着性に優れる下地処理剤と、それを塗布した塗装下地処理金属板、及びそれを使用した塗膜の加工密着性に優れるプレコート金属板を提供すること。

【解決手段】 (1) 固形分として、タンニンまたはタンニン酸、シランカップリング剤、及び微粒シリカを同時に含有することを特徴とするプレコート金属板用下地処理剤、(2) この下地処理剤が少なくとも片面の表面に塗布、乾燥されていることを特徴とする塗装下地処理金属板、(3) この金属板の上に、上層皮膜層を有することを特徴とするプレコート金属板とする。防錆顔料を含む皮膜層を、上層皮膜層の下層皮膜として有してもよい。処理剤中には、タンニンまたはタンニン酸2～80 g/l、シランカップリング剤2～80 g/l、微粒シリカ1～40 g/lを含有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形分として、タンニンまたはタンニン酸、シランカップリング剤、及び微粒シリカを同時に含有することを特徴とするプレコート金属板用下地処理剤。

【請求項2】 タンニンまたはタンニン酸を2～80g/l、シランカップリング剤を2～80g/l、微粒シリカを1～40g/l含有することを特徴とする請求項1記載のプレコート金属板用下地処理剤。

【請求項3】 固形分としてさらに、ポリエステル樹脂を1～60g/l含有することを特徴とする請求項2記載のプレコート金属板用下地処理剤。

【請求項4】 シランカップリング剤がグリシジルエーテル基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載のプレコート金属板用下地処理剤。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一つに記載のプレコート金属板用下地処理剤が、少なくとも片面の表面に塗布、乾燥されていることを特徴とする塗装下地処理金属板。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか一つに記載のプレコート金属板用下地処理剤の付着量が固形分にして10～500mg/m²であることを特徴とする請求項5記載の塗装下地処理金属板。

【請求項7】 請求項5または6記載の塗装下地処理金属板の上に上層皮膜層を有することを特徴とするプレコート金属板。

【請求項8】 請求項5または6記載の塗装下地処理金属板の上に防錆顔料を含む皮膜層を下層皮膜として有し、さらにその上に上層皮膜層を有することを特徴とするプレコート金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プレコート金属板用下地処理剤、それを塗布した塗装下地処理金属板、及びそれを使用した塗膜の加工密着性に優れるプレコート金属板に関するものであり、特に有毒とされているクロムを含まないものである。

【0002】

【従来の技術】家電用、建材用、自動車用などに、従来の加工後塗装されていたポスト塗装製品に代わって、着色した有機皮膜を被覆したプレコート金属板が使用されるようになってきている。この金属板は、下地処理を施した金属板およびめっき金属板に有機皮膜を被覆したもので、美観を有しながら、加工性を有し、耐食性が良好であるという特性を有している。例えば、特開平8-168723号公報には皮膜の構造を規定することによって加工性と耐汚染性、硬度に優れたプレコート鋼板を得る技術が開示されている。一方、特開平3-100180号公報には、特定のクロメート処理液を用いることで端面耐食性を改善したプレコート鋼板が開示されてい

る。

【0003】これらのプレコート鋼板は、クロメート処理、有機皮膜の複合効果によって耐食性と共に、加工性、塗料密着性を有し、加工後塗装を省略して、生産性や品質改良を目的としており、現在では汎用的に使用されている。しかしながら、クロメート処理及びクロム系防錆顔料を含む有機皮膜から溶出する可能性のある6価のクロムの毒性問題から、最近ではノンクロム防錆処理、ノンクロム有機皮膜に対する要望が高まっている。特開昭53-9238号公報には、クロメート処理に代わる非クロム系防錆処理方法として、チオ尿素とタンニンまたはタンニン酸を含有する水溶液による処理技術が開示されているが、本防錆処理方法を用いてプレコート金属板を作製した場合、加工形状の厳しい家電用途、自動車用途などに適用すると、加工部での塗膜密着性が大きく劣る問題点がある。また、特開昭59-116381号公報には、タンニン酸とシランカップリング剤を含有する水溶液で表面処理することで、耐白錆性及び塗料密着性を向上させる技術が開示されているが、この方法でもプレコート金属板に要求される加工密着性を確保することはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明においては、非クロム系でありかつ塗膜の加工密着性に優れる下地処理剤や、それを塗布した塗装下地処理金属板、及びそれを使用した加工密着性に優れるプレコート金属板を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】下地処理としてタンニンまたはタンニン酸とシランカップリング剤と微粒シリカを組み合わせて使用することにより、塗装樹脂と金属板との密着性を飛躍的に向上させ、上述の課題を解決できることを見いだした。また、微粒シリカの添加で、耐食性も向上することもわかった。本発明は、固形分として、タンニンまたはタンニン酸、シランカップリング剤及び、微粒シリカを含有することを特徴とするプレコート金属板用下地処理剤、並びにそれを表面に塗布、乾燥した塗装下地処理金属板、さらにその上に1コートあるいは2コートの皮膜層を設けたプレコート金属板である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のプレコート金属板の下地処理は、冷延鋼板、熱延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、溶融合金亜鉛めっき鋼板、アルミめっき鋼板、アルミ亜鉛合金めっき鋼板、ステンレス鋼板など一般に公知の鋼板およびめっき板を適用できる。これらの金属板は、下地処理前に湯洗、アルカリ脱脂などの通常の処理を行い使用すればよい。

【0007】本発明の下地処理は、タンニンまたはタンニン酸、シランカップリング剤及び、微粒シリカを含有

する薬液を塗布し、乾燥することを特徴としている。タンニンまたはタンニン酸については、これまでに多くの報告がなされているが、クロメート処理に比べると密着性が大きく劣っていた。しかし、タンニンまたはタンニン酸にシランカップリング剤及び微粒シリカを組み合わせ使用すると、相乗的に塗膜の密着性が飛躍的に向上することがわかった。また、耐食性についても、微粒シリカを添加していることによって向上しており、過酷な条件で比較しない限り、クロメートと同等の性能が得られることがわかった。

【0008】使用するタンニンまたはタンニン酸は、加水分解できるタンニンでも縮合タンニンでも良く、これらの一部が分解されたものでも良い。タンニンおよびタンニン酸は、ハマメタタンニン、五倍子タンニン、没食子タンニン、ミロバランのタンニン、ジビジビのタンニン、アルガロピラのタンニン、バロニアのタンニン、カテキンなど特に限定するものではないが、「タンニン酸：A1」（富士化学工業製）を使用すると塗膜の加工密着性は特に向上する。

【0009】タンニンまたはタンニン酸の添加量は2～80g/lである、さらに好適である。タンニンまたはタンニン酸の添加量が2g/l未満では防錆効果や塗膜密着性が担保されず、一方80g/lを超えるとかえって防錆効果や塗膜密着性が低下したり、水溶液中に溶解しなかったりする。

【0010】使用するシランカップリング剤は、例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メチルト

リメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシラゼン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アニリノプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-(メチルジメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-(トリエトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド、オクタデシルジメチル(3-(メチルジエトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランなどを挙げることができるが、グリシジルエーテル基を有する γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを使用すると、塗膜の加工密着性は特に向上する。さらに、トリエトキシタイプのシランカップリング剤を使用すると、下地処理材の保存安定性を向上させることができる。これは、トリエトキシシランが水溶液中で比較的安定であり、重合速度が遅いためであると考えられる。

【0011】シランカップリング剤の添加量は2～80g/lである、さらに好適である。2g/l未満では、加工時に十分な塗膜密着性得られず、耐食性も十分ではない。80g/lを超えると塗膜密着性がかえって低下する。

【0012】本発明において微粒シリカとは、微細な粒径を持つために水中に分散させた場合に安定に水分散状態を維持できるシリカを総称しているものである。上記微粒シリカとしては、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスC」、「スノーテックスUP」、「スノーテックスPS」（何れも日産化学工業製）、「アデライトAT-20Q」（旭電化工業製）など市販のシリカゲル、またはアエロジル#300（日本アエロジル製）などの粉末シリカ、などを用いることができる。微粒シリカは、必要とされる性能に応じて、適宜選択すればよい。微粒シリカとして、「スノーテックスC」のようにpHが4以上でも安定に分散できるものを使用すると、下地処理剤の保存安定性を向上させることができる。これは、薬液のpHを4以上に調整することができるため、低pHで反応性の高いシランカップリング剤の

反応を抑制できるためであると考えられる。

【0013】微粒シリカの添加量は、1～40 g/lであることが好ましい。1 g/l未満では塗膜の加工密着性が劣り、40 g/lを超えると加工密着性及び耐食性の効果が飽和して不経済である。

【0014】薬液中に固形分としてさらに、ポリエステル樹脂を1～60 g/l含有すると、さらに加工密着性が向上する。1 g/l未満では、樹脂添加の効果が現れず、60 g/lを超えると塗膜加工密着性がかえって低下する。上記ポリエステル樹脂としては、例えば、「ファインテックスES-650」、「ファインテックスES-611」、「ファインテックスES-670」、「ファインテックスES-675」（何れも大日本インキ化学工業製）、「バイロナールMD-1200」、「バイロナールMD-1220」、「バイロナールMD-1250」、「バイロナールMD-1100」、「バイロナールMD-1330」、「バイロナールMD-1930」（何れも東洋紡績製）、などを用いることができる。

【0015】本発明の下地処理剤の薬液中には、性能が損なわれない範囲内でpH調整のために酸、アルカリ等を添加してもよい。

【0016】金属板に下地処理層を形成するには、上述の下地処理剤を金属板に塗布し、加熱、乾燥する。加熱温度としては、50～250℃がよい。50℃未満では、水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、有機物であるタンニン酸やシランカップリング剤のアルキル部分が熱分解等の変性を起こし、密着性や耐食性が低下する。70～160℃がより好ましい。熱風乾燥では1秒～5分間の乾燥が好ましい。

【0017】下地処理の塗布方法は、特に限定されず、一般に公知の塗布方法、例えば、ロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬などが採用できる。

【0018】付着量は固形分にして10～500 mg/m²であることが好ましい。10 mg/m²未満では十分な加工密着性が確保されず、500 mg/m²を超えても、かえって加工密着性は低下する。

【0019】本発明のアレコート金属板で、下地処理層上に被覆する上層皮膜層のベース樹脂は水系、溶剤系、粉体系等のいずれの形態のものでもよい。樹脂の種類としては一般に公知のもの例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリブチラール系樹脂、メラミン系樹脂等をそのままあるいは組み合わせて使用することができる。

【0020】この上層皮膜層には着色顔料を添加してもよい。着色顔料としては、酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、炭

酸カルシウム(CaCO₃)、硫酸バリウム(BaSO₄)、アルミナ(Al₂O₃)、カオリンクレー、カーボンブラック、酸化鉄(Fe₂O₃、Fe₃O₄)等の無機顔料や、有機顔料などの一般に公知の着色顔料を用いることができる。

【0021】また、前述の着色顔料以外にも必要に応じて防錆顔料を添加しても良い。防錆顔料としては一般に公知のもの、例えば、(1)リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウムなどのリン酸系防錆顔料、(2)モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸バリウムなどのモリブデン酸系防錆顔料、(3)酸化バナジウムなどのバナジウム系防錆顔料、(4)水分散性シリカ、フェームドシリカなどの微粒シリカなどを用いることができる。しかし、ストロンチウムクロメート、ジクロメート、カルシウムクロメート、カリウムクロメート、バリウムクロメートなどのクロメート系防錆顔料は環境上有毒であるため使用しないことが望ましい。着色顔料を含む皮膜層の厚さは1～25 μmが好適であり、1 μm未満であると耐食性が悪くなり、25 μm超では塗膜の加工性が劣る。ただし、上層皮膜を潤滑性皮膜、耐指紋性皮膜等の有機あるいは無機皮膜とし、いわゆるポストコート用、あるいはそれ以上の塗装を行わない用途の表面処理金属板として使用する場合は、その使用目的に応じて上層皮膜の種類や膜厚を適宜に選択すればよく、膜厚を特に1～25 μmに限定するものではない。

【0022】上層皮膜の塗布方法は、一般に公知の塗布方法、例えば、ロールコート、カーテンフローコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬、バーコート、刷毛塗りなどで行うことができる。

【0023】本発明のアレコート金属板は下地処理層と上層皮膜層との間に防錆顔料を添加した皮膜層を下層皮膜として有することができる。

【0024】下層皮膜のベース樹脂は水系、溶剤系、粉体系等のいずれの形態のものでもよい。また、接着剤層であってもよい。樹脂の種類としては一般に公知のもの例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリブチラール系樹脂、メラミン系樹脂等をそのままあるいは組み合わせて使用することができる。防錆顔料としては一般に公知のもの、例えば、(1)リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウムなどのリン酸系防錆顔料、(2)モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸バリウムなどのモリブデン酸系防錆顔料、(3)酸化バナジウムなどのバナジウム系防錆顔料、(4)水分散シリカ、フェームドシリカなどの微粒シリカなどを用いることができる。しかし、ストロンチウムクロメート、ジクロメート、カルシウムクロメート、カリウムクロメート、バリウムクロメートなどのクロメート系防錆顔料は環境上有毒であるた

め、使用しないことが望ましい、防錆顔料の添加量としては1~40重量%が好適である。1重量%未満であると耐食性効果が少なく、40重量%を超えると塗膜の加工性が低下して不適である。防錆顔料を含む下地皮膜の厚さは1~25 μm が好適であり、1 μm 未満であると耐食性が悪くなり、25 μm 超では塗膜の加工性が劣る。防錆顔料を含む皮膜の塗布方法は、一般に公知の塗布方法、例えば、ロールコート、カーテンフローコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬、バーコート、刷毛塗りなどで行うことができる。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

【0026】1. 試験板の作製

1. 1 供試材

・電気亜鉛めっき鋼板 (B G)

板厚0.6mm、亜鉛付着量片面当たり20g/m²
・ (両面めっき)

・溶媒亜鉛めっき鋼板 (G I)

板厚0.6mm、亜鉛付着量片面当たり60g/m²
・ (両面めっき)

・冷間圧延鋼板 (冷延)

板厚0.6mm

1. 2 前処理

供試材をアルカリ脱脂剤のC L-N 364 S (日本パーカライジング製)を用いて、濃度20g/L、温度60℃の水溶液中に10秒間浸漬し、純水で水洗した後乾燥した

【0027】1. 3 下地処理

・実施例1~61、比較例62~73

表1及び表2の下地処理層に示す組成の下地処理剤を用いて、ロールコーターにて所定の膜厚となるように塗布し、熱風乾燥炉で到達板温度が70℃、150℃、220℃となるように乾燥した、下地処理層のポリエステルとしては、ファインテックスES-650 (大日本インキ化学工業製)を使用した。

・塗布クロメート処理 (比較例74~76)

塗布クロメート薬剤としてZM-1300AN (日本パーカライジング製)を用いて、ロールコーターにてCr付着量が10mg/m²となるように塗布し、熱風乾燥炉で到達板温度が70℃となるように乾燥した。

・電解クロメート処理 (比較例77)

クロム酸50g/L、硫酸0.3g/Lの浴中で、電流密度10A/dm²で、Cr付着量が10mg/m²となるような電流量を通電した後、水洗し、熱風乾燥炉で到達板温度80℃となるように乾燥した。

【0028】1. 4 下層皮膜処理

プライマー塗料として以下に示す塗料を用いて、ロールコーターで所定の膜厚になるように塗布し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉で到達板温度が220℃となるように

硬化乾燥した。

・ポリエステルA

日本ペイント製P641プライマー塗料、防錆顔料として亜リン酸亜鉛系を使用

・ポリエステルB

日本ペイント製P641プライマー塗料、防錆顔料をV-P系に変更

・ポリエステルC

日本ペイント製P641プライマー塗料、防錆顔料をM- α 酸系に変更

・ポリエステルD

日本ペイント製P641プライマー塗料、防錆顔料をカルシウムシリケート系に変更

・ウレタン

日本ペイント製P108プライマー塗料、防錆顔料として亜リン酸亜鉛系を使用

・エポキシ

日本ペイント製P304プライマー塗料、防錆顔料として亜リン酸亜鉛系を使用

【0029】1. 5 上層皮膜処理

上層皮膜層として日本ペイント製FL100HQ (ポリエステル系、色は白)をロールコーターで所定の膜厚となるように塗布し、熱風を吹き込んだ誘導加熱炉で到達板温度が220℃となるように硬化乾燥した。

【0030】2. 評価

2. 1 塗膜加工密着性試験1

塗装後の板を、塗装面に1mm角の替盤目をカッターナイフで入れ、塗装面が凸となるようにエリクセン試験機で7min押し出した後に、テープ剥離試験を行った。替盤目の入れ方、エリクセンの押し出し方法、テープ剥離の方法についてはJIS K 5400の8.2、及びJIS K 5400の8.5記載の方法に準じて実施した。なお、本試験では同じ場所で2回続けてテープ剥離試験を実施している (以降2回テープ剥離と称す)。テープ剥離後の評価はJIS K 5400の8.5記載の評価の例の図によって行い、評点10点のときに◎、8点以上10点未満のときに○、6点以上8点未満の時に△、6点未満の時に×と評価した。

【0031】2. 2 塗膜加工密着性試験2

塗装後の板を、180°折り曲げ加工を実施し、加工部の塗膜を20倍ルーペで観察し、塗膜の割れの有無を調べた。また、加工部に粘着テープを貼り付け、これを勢い良く剥離したときの塗膜の残存状態を目視にて観察した。なお、本試験においても2回テープ剥離を実施した。折り曲げ加工は20℃雰囲気中で、OT加工した。塗膜割れの評価は、塗膜割れの全くない時を◎、塗膜に極小さな割れが1~3個程度ある時を○、塗膜に極小さな割れが全面にある時を△、塗膜に目視でも明確な大きな割れが加工部全面にある時を×として評価した。また、テープで剥離後の塗膜残存状態の評価は、全く剥離

10

20

30

40

50

せずにめっき鋼板上に残存している場合を◎、塗膜が部分的に僅かに剥離している場合を○、塗膜が部分的に激しく剥離している場合を△、折り曲げ加工部のほぼ全面にわたって剥離が認められる場合を×と評価した。さらに、塗装鋼板を0 T加工した後沸騰水に1時間浸漬し、取り出して24時間放置後に塗膜のテープ剥離を行った。塗膜残存状態の評価は、全く剥離せずにめっき鋼板上に残存している場合を◎、塗膜が部分的に僅かに剥離している場合を○、塗膜が部分的に激しく剥離している場合を△、折り曲げ加工部のほぼ全面にわたって剥離が認められる場合を×と評価した。

【0032】2.3 耐食性

塗装後の板をJIS K 5400の9.1記載の方法で塩水噴霧試験を実施した。試験時間は電気亜鉛めっき鋼板の場合には240h、溶融亜鉛めっき鋼板の場合には360hとした。クロスカット部の塗膜の評価方法は、クロスカット片側の最大膨れ幅が1mm未満の場合に◎、2mm以上3mm未満の場合に○、3mm以上5mm未満の場合に△、5mm以上の場合に×と評価した。また、切断時の返り(バリ)が塗装鋼板の評価面側にくるように(上バリとなるように)作製した平板についても、前述の塩水噴霧試験を実施し、端面からの塗膜の膨れ幅を観察した。端面部の評価方法は端面からの膨れ幅が2mm以内の場合には◎、2mm以上3mm未満の場合には○、3mm以上5mm未満の場合には△、5mm以上の場合には×と評価した。なお、原板が冷延鋼板の場合については、耐食性試験は行わなかった。

【0033】2.4 下地処理剤の保存安定性
各実施例に使用する下地処理剤を、40℃オープン中で

所定時間保管した後、これを用いて該実施例の条件で各塗装金属板を作製し、2.2に示した塗膜加工密着性試験2を行った。新鮮な下地処理剤を使用した場合と比較して、塗膜加工密着性能の低下の見られない最大の保管時間を、その下地処理剤の保存安定性として評価した。

【0034】評価結果を表3と表4に示す。本発明によるプレコート金属板(実施例1~61)の塗膜加工密着性、耐食性は、十分良好である。なお、下地処理のPMTが150℃と220℃の場合は、同一の結果となった。下地処理のPMTが70℃の場合もほぼ同一性能を示したが、下地処理剤にポリエステルを添加していないとき(実施例23)、若干加工密着性が低下する傾向が見られる。実施例7及び8は、1コート仕様であり、若干耐食性が落ちるが、十分使用可能な程度である。実施例35~41は、シランカップリング剤としてトリエトキシタイプのものを使用しているため、トリメトキシタイプのシランカップリング剤を使用している実施例28~34と比較して、下地処理剤の保存安定性が向上している。また、実施例42~48及び61は、微粒シリカとして「スノーテックスC」を使用しているため、下地処理剤の保存安定性がさらに向上している。

【0035】一方、下地処理層の構成要素として、タンニン酸、シランカップリング剤、微粒シリカのうち、どれか一つでも欠けた場合(比較例62~73)、塗膜密着性や耐食性に劣り不適である。比較例74~77については環境上有毒であるクロムを使用しているため、これも不適である。

【0036】

【表1】

表 1

| | 原板 種類 | 銅含有 量 | 下地処理層 | | | | | | 下層皮膜 | | 上層皮膜 | |
|-------|----------|----------|------------|---------|------|---------|-----------------------------|-----------|------------|-----|------------|----|
| | | | シリカカップリング剤 | | シリカ | | 付着量 (ng/m ²) | プライマー塗料種類 | 膜厚 (μm) | 樹脂種 | 膜厚 (μm) | |
| | | | 種類 | 含有 量 | 種類 | 含有 量 | | | | | | |
| 実施例1 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例2 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂B | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例3 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂C | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例4 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂D | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例5 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂 | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例6 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂 | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例7 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | — | — | 樹脂B | 5 |
| 実施例8 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | — | — | 樹脂B | 15 |
| 実施例9 | GI | 2 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例10 | GI | 80 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例11 | GI | 100 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例12 | GI | 20 | A | 2 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例13 | GI | 20 | A | 80 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例14 | GI | 20 | A | 100 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例15 | GI | 20 | B | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例16 | GI | 20 | C | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例17 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 1 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例18 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 40 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例19 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 60 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例20 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 1 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例21 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 60 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例22 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 70 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例23 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 未添加 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例24 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 10 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例25 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 500 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例26 | GI | 80 | A | 2 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例27 | GI | 2 | A | 80 | ST-N | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例28 | GI | 20 | A | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例29 | GI | 2 | A | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例30 | GI | 80 | A | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例31 | GI | 20 | A | 2 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例32 | GI | 20 | A | 80 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例33 | GI | 20 | A | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 10 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例34 | GI | 20 | A | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 500 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例35 | GI | 20 | D | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例36 | GI | ? | D | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例37 | GI | 80 | D | 40 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |
| 実施例38 | GI | 20 | D | 2 | 710ジ | 20 | 20 | 200 | 樹脂A | 5 | 樹脂B | 15 |

EG:電気亜鉛メッキ鋼板、GI:溶融亜鉛メッキ鋼板、冷延:冷間圧延鋼板

A:γ-グリシドシロキシトリメトキシラン、B:γ-メタカボキサートリメトキシラン、C:メチトリメトキシラン、D:γ-グリシドシロキシトリメトキシラン

ST-N:スノーテックN、710ジ:710ジ300、ST-C:スノーテックC

表 2

| | 基板 種類 | 銅 箔厚 mm | 下地処理層 | | | | | | 下層皮膜 | | 上層皮膜 | |
|-------|----------|---------------|-----------|---------|-------|---------|-------------|-----------------------------|---------------|------------|------|------------|
| | | | シリコン 系 | | シリカ | | シリコン 含有量 | 付着量 (mg/m ²) | プライマー 塗料種類 | 膜厚 (μm) | 樹脂種 | 膜厚 (μm) |
| | | | 種類 | 含有 量 | 種類 | 含有 量 | | | | | | |
| 実施例39 | GI | 20 | D | 80 | 7107A | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例40 | GI | 20 | D | 40 | 7107A | 20 | 20 | 10 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例41 | GI | 20 | D | 40 | 7107A | 20 | 20 | 500 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例42 | GI | 20 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例43 | GI | 2 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例44 | GI | 80 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例45 | GI | 20 | D | 2 | ST-C | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例46 | GI | 20 | D | 80 | ST-C | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例47 | GI | 20 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 10 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例48 | GI | 20 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 500 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例49 | GI | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 20 | シリコン | 15 |
| 実施例50 | EG | 20 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例51 | EG | 2 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例52 | EG | 80 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例53 | EG | 100 | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例54 | EG | 20 | A | 2 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例55 | EG | 20 | A | 80 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例56 | EG | 20 | A | 100 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例57 | EG | 20 | B | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例58 | EG | 20 | C | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例59 | EG | 20 | A | 40 | ST-N | 1 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例60 | EG | 20 | A | 40 | ST-N | 60 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 実施例61 | 冷延 | 20 | D | 40 | ST-C | 20 | 20 | 50 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例62 | GI | — | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例63 | GI | 20 | 未添加 | — | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例64 | GI | 20 | A | 40 | 未添加 | — | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例65 | GI | — | 未添加 | — | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例66 | GI | — | A | 40 | 未添加 | — | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例67 | GI | 20 | 未添加 | — | 未添加 | — | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例68 | GI | — | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | — | — | シリコン | 15 |
| 比較例69 | GI | 20 | 未添加 | — | ST-N | 20 | 20 | 200 | — | — | シリコン | 15 |
| 比較例70 | GI | 20 | A | 40 | 未添加 | — | 20 | 200 | — | — | シリコン | 15 |
| 比較例71 | EG | — | A | 40 | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例72 | EG | 20 | 未添加 | — | ST-N | 20 | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例73 | EG | 20 | A | 40 | 未添加 | — | 20 | 200 | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例74 | GI | — | 塗布加ノット処理 | | | | | | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例75 | EG | — | 塗布加ノット処理 | | | | | | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例76 | 冷延 | — | 塗布加ノット処理 | | | | | | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |
| 比較例77 | EG | — | 電解加ノット処理 | | | | | | シリコンA | 5 | シリコン | 15 |

EG:電解亜鉛メッキ鋼板、GI:溶融亜鉛メッキ鋼板、冷延:冷間圧延鋼板

A:γ-グリシドシノカビトリブチルシラン、B:γ-メタクリルオキシトリブチルシラン、C:メチルトリクロロシラン、D:γ-グリシドシノカビトリブチルシラン

ST-N:スノークラスN、7107A:7107A300、ST-C:スノークラスC

表 3

| | 下地処理PMT 70℃ | | | | | | 下地処理PMT 150、220℃ | | | | | | 下地処理 剤の保存 安定性 40℃ |
|--------|-----------------------------|------|------------------------|-------------|--------|---|-----------------------------|------|------------------------|-------------|--------|---|----------------------------|
| | 塗膜加工 密着性 1 | | 塗膜加工密着性 2 (折り曲げ加工性) | | 耐食性 | | 塗膜加工 密着性 1 | | 塗膜加工密着性 2 (折り曲げ加工性) | | 耐食性 | | |
| | 基盤目 リソレン (初期/ 沸水後) | 塗膜割れ | テープ剥離 | カ ン ト | 端 部 | 部 | 基盤目 リソレン (初期/ 沸水後) | 塗膜割れ | テープ剥離 | カ ン ト | 端 部 | 部 | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 1 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 2 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 3 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 4 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 5 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 6 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 7 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | △ | △ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | △ | △ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 8 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ○ | △ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ○ | △ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 9 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 10 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 11 | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ○ | ○ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ○ | ○ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 12 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 13 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 14 | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 15 | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ◎ | ◎ | ◎ | 2 日間 |
| 実施例 16 | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/○ | ◎ | ◎ | ◎ | 2 日間 |
| 実施例 17 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 18 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 19 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 20 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 21 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 22 | ◎/○ | ◎/△ | △/△ | ○ | ○ | ◎ | ◎/○ | ◎/△ | △/△ | ○ | ○ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 23 | ◎/◎ | ◎/◎ | ○/△ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/○ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 24 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 25 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 26 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 27 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 日間 |
| 実施例 28 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 29 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 30 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 31 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 32 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 33 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 34 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 3 時間 |
| 実施例 35 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 週間 |
| 実施例 36 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 週間 |
| 実施例 37 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 週間 |
| 実施例 38 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1 週間 |

【0039】

* * 【表4】

表 4

| | 下地処理PMT 70℃ | | | | | | 下地処理PMT 150、220℃ | | | | | | 下地処理 剤の保存 安定性 40℃ |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------|-----|--|----------------------------|
| | 塗膜加工 密着性 1 | | 塗膜加工密着性 2 (折り曲げ加工性) | | 耐食性 | | 塗膜加工 密着性 1 | | 塗膜加工密着性 2 (折り曲げ加工性) | | 耐食性 | | |
| | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | カ ット 面 | カ ット 面 | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | 試験目 1リケン (初期/ 沸水後) | カ ット 面 | カ ット 面 | | | |
| | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | | | |
| 実施例39 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1週間 | | |
| 実施例40 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1週間 | | |
| 実施例41 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1週間 | | |
| 実施例42 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例43 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例44 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例45 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例46 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例47 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例48 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 実施例49 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例50 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例51 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例52 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例53 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例54 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例55 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例56 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例57 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 2日間 | | |
| 実施例58 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 2日間 | | |
| 実施例59 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例60 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 1日間 | | |
| 実施例61 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | 5週間 | | |
| 比較例62 | △/× | △/× | △/× | △ | △ | △/× | △/× | △/× | △ | △ | — | | |
| 比較例63 | △/× | △/× | △/× | △ | △ | △/× | △/× | △/× | △ | △ | — | | |
| 比較例64 | △/△ | △/△ | △/△ | △ | △ | △/△ | △/△ | △/△ | △ | △ | — | | |
| 比較例65 | △/× | △/× | △/× | △ | △ | △/× | △/× | △/× | △ | △ | — | | |
| 比較例66 | ○/× | ○/△ | △/× | × | × | ○/× | ○/△ | △/× | × | × | — | | |
| 比較例67 | ○/× | ○/△ | △/× | × | × | ○/× | ○/△ | △/× | × | × | — | | |
| 比較例68 | △/× | △/× | △/× | × | × | △/× | △/× | △/× | × | × | — | | |
| 比較例69 | △/× | △/× | △/× | × | × | △/× | △/× | △/× | × | × | — | | |
| 比較例70 | △/△ | △/△ | △/△ | × | × | △/△ | △/△ | △/△ | × | × | — | | |
| 比較例71 | △/× | △/× | △/× | △ | △ | △/× | △/× | △/× | △ | △ | — | | |
| 比較例72 | △/× | △/× | △/× | △ | △ | △/× | △/× | △/× | △ | △ | — | | |
| 比較例73 | △/△ | △/△ | △/△ | △ | △ | △/△ | △/△ | △/△ | △ | △ | — | | |
| 比較例74 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | — | | |
| 比較例75 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | — | | |
| 比較例76 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | — | | |
| 比較例77 | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎/◎ | ◎ | ◎ | — | | |

【0040】

* コート金属板を提供することが可能となった。従って、

【発明の効果】本発明により、環境上有毒であるクロム 40 本発明は工業的価値の極めて高い発明であるといえる。
 を使用せずに、塗膜の加工密着性、耐食性に優れたフレ *

フロントページの続き

(72)発明者 植田 浩平

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
 会社技術開発本部内

(72)発明者 高橋 彰

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
 会社君津製鐵所内

(72)発明者 野村 広正
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 金井 洋
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72)発明者 木下 康弘
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(72)発明者 小西 知義
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内